

# FLAME-RETARDANT SHEET MATERIAL

PUB. NO.: 61-172736 A]  
 PUBLISHED: August 04, 1986 (19860804)  
 INVENTOR(s): HIRAOKA YOSHITSUGU  
 OBAYASHI TSUTOMU  
 APPLICANT(s): HIRAOKA & CO LTD [368371] (A Japanese Company or Corporation)  
 , JP (Japan)  
 APPL. NO.: 60-013445 [JP 8513445]  
 FILED: January 29, 1985 (19850129)

Composite silicone resin or rubber sheets - with weather- and  
 stain-resistant surfacing layer of synthetic thermoplastic polymer  
 Patent Assignee: HIRAOKA & KK (HIRA-N); HIRAOKA & CO LTD (HRAS ); HIRAOKA  
 SHOKUSEN KK (HRAS ); HIRAOKA & CO LTD (HIRA-N)  
 Inventor: BABA S; HIRAOKA Y; INO K; OBAYASHI T  
 Number of Countries: 007 Number of Patents: 035

## Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2170148	A	19860730	GB 8528505	A	19851120	198631 B
DE 3541193	A	19860731	DE 3541193	A	19851121	198632
FR 2576551	A	19860801	FR 8517174	A	19851120	198637
JP 61172736	A	19860804	JP 8513445	A	19850129	198637
JP 61185443	A	19860819	JP 8525240	A	19850214	198639
AU 8549998	A	19861002				198652
JP 61277436	A	19861208	JP 85119671	A	19850604	198703
JP 61277438	A	19861208	JP 85119672	A	19850604	198703
JP 62001538	A	19870107	JP 85140412	A	19850628	198707
JP 62003947	A	19870109	JP 85141523	A	19850629	198707
JP 62037155	A	19870218	JP 85175655	A	19850812	198713
JP 62037156	A	19870218	JP 85175656	A	19850812	198713
JP 62037157	A	19870218	JP 85175657	A	19850812	198713
JP 62041035	A	19870223	JP 85180039	A	19850817	198713
JP 62041036	A	19870223	JP 85181076	A	19850820	198713
JP 62053482	A	19870309	JP 85187178	A	19850828	198715
DE 3546583	A	19870820				198734
US 4686135	A	19870811	US 85798112	A	19851114	198734
US 4714650	A	19871222	US 86914374	A	19861002	198801
GB 2170148	B	19890920				198938
DE 3541193	C	19900308				199010
JP 91033103	B	19910515	JP 85119671	A	19850604	199123
CA 1281626	C	19910319				199127
CA 1297769	C	19920324				199218
JP 92028224	B	19920513	JP 85119672	A	19850604	199223
JP 92028225	B	19920513	JP 85180039	A	19850817	199223
JP 92055107	B	19920902	JP 8513445	A	19850129	199239
JP 92055108	B	19920902	JP 8525240	A	19850214	199239
JP 92062536	B	19921006	JP 85181076	A	19850820	199244
JP 92080147	B	19921217	JP 85187178	A	19850828	199303
JP 93057906	B	19930825	JP 85141523	A	19850629	199337
JP 93064101	B	19930913	JP 85140412	A	19850628	199339
JP 93086335	B	19931210	JP 85175655	A	19850812	199401
JP 93086336	B	19931210	JP 85175656	A	19850812	199401
JP 93086337	B	19931210	JP 85175657	A	19850812	199401

Priority Applications (No Type Date): JP 85187178 A 19850828; JP 8513445 A  
 19850129; JP 8525240 A 19850214; JP 85119671 A 19850604; JP 85119672 A

90006087 "012302"

19850604; JP 85140412 A 19850628; JP 85141523 A 19850629; JP 85175655 A 19850812; JP 85175656 A 19850812; JP 85175657 A 19850812; JP 85180039 A 19850817; JP 85181076 A 19850820

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 92028224	B		9	B32B-025/08	Based on patent JP 61277438
JP 92028225	B		10	B32B-025/08	Based on patent JP 62041035
JP 92055107	B		14	B32B-025/08	Based on patent JP 61172736
JP 92055108	B		14	B32B-025/08	Based on patent JP 61185443
JP 92062536	B		11	B32B-025/08	Based on patent JP 62041036
JP 92080147	B		12	D06N-007/04	Based on patent JP 62053482
JP 93057906	B		9	B32B-027/00	Based on patent JP 62003947
JP 93064101	B		9	B32B-027/00	Based on patent JP 62001538
JP 93086335	B		10	B32B-027/00	Based on patent JP 62037155
JP 93086336	B		6	B32B-027/00	Based on patent JP 62037156
JP 93086337	B		10	B32B-027/00	Based on patent JP 62037157

Abstract (Basic): GB 2170148 A

(+17.8.85, 20.8.85-JP-180039, 181076)

Composite sheet material comprises (A) at least one silicone polymer layer chosen from silicone resins and silicone rubbers and (B) at least one stain proof surface layer contg. at least one synthetic thermoplastic polymeric material having high stain resistance and weathering resistance, bonded onto the layer (A).

The silicone polymer layer is e.g. of organopolysiloxane resins, polyacryloxyalkoxysilane resins, polyvinyl silane resins and derivs. of these. The silicone resin or rubber layer may contain 30-300% based on the wt. of the silicone matrix of a flame retardant inorganic filler. The silicone layer may be formed on the surface of a substrate consisting of a fibrous fabric which pref. contains flame resistant fibres e.g. of asbestos fibre, ceramic fibre, silica fibre, glass fibre, carbon fibre or metal fibre, which fibres pref. have a m.pt. or decomposition temp. of 300 deg.C or more. Pref. the fibrous fabric consists of inorganic fibres and organic fibres in a wt. ratio of 10:90 to 90:10.

Stain proof polymer layer is e.g. of a polyacrylic resin or a fluorine contg. resin, esp. polyvinylidene fluoride (PVdF). A specific surface layer comprises a PVdF/polyacrylic resin/PVdF laminate. The surface layer is e.g. bonded to the silicone layer with an adhesive chosen from polyacrylic adhesives, epoxy adhesives, polyethyleneimine adhesives, polyisocyanate adhesives or polyurethane adhesives. The surface of the silicone layer is pref. modified by application of a cold plasma or corona discharge or by graft polymerisation treatment with acrylic acid, acrylamide or ethyleneimine prior to adhesive bonding of the surface layer so as to improve the adhesion between the layers.

USE/ADVANTAGE - The materials are useful e.g. as materials for building construction, tents, partitions, etc.. Compared e.g. with PVC sheets, the new materials have improved weather and fire resistance

Abstract (Equivalent): GB 2170148 B

A composite sheet material comprising: (a) at least one silicone polymer layer containing at least one member selected from the group consisting of silicone resins and silicone rubbers, and (b) at least one stainproof surface layer containing at least one synthetic thermoplastic polymeric material having high stain-resistance and weathering resistance, characterised in that the silicone polymer layer has a surface portion thereof modified by means of a graft polymerisation treatment with at least one member selected from the

90006087 01230

group consisting of acrylic acid, acrylamide, and ethylene imine and the silicone polymer layer is bonded to the stainproof surface layer at and through resulting graft polymerisation-modified surface portion.  
Abstract (Equivalent): US 4714650 A

Improved composite sheet material, comprises (a) 1 or more stainproof surface layer contg. 1 or more synthetic thermoplastic polymeric material of high stain-resistance and weathering-resistance; and (b) 1 or more silicone polymer layer part of whose surface is modified by corona discharge treatment to bond layer (b) to (a).

Layer (a) comprises a polyacrylic polymer resin material or F-contg. polymer resin material. Layer (b) comprises a silicone resin or silicone rubber. Pref. (b) contains 30-300 wt.% of 1 or more flame-retardant inorganic filler w.r.t. silicone matrix.

USE - In housing, civil construction, interior decoration, automobiles, aircraft and boats. (15pp)o

US 4686135 A

(+14.2.85, 4.6.85(2), 28.6.85, 29.6.85, 12.8.85 (3), 17.8.85, 20.8.85-JP-025240, 119671/2, 140412, 141523, 175655/6/7, 180039, 181076) (931KM)

Composite sheet material comprises (a) 1 or more silicone resin and/or rubber layer; and (b) 1 or more stainproof surface layer contg. 1 or more synthetic thermoplastic polymeric material of high stain resistance and weathering resistance.

Layer (b) has a surface modified by graft polymerisation with acrylic acid, acrylamide, and/or ethylene imine. Layer (a) is bonded to (b) at and through the modified surface formed. Pref. (a) comprises a silicone matrix comprising the silicone resin and/ or rubber, and 30-300 wt% of 1 or more of retardant inorganic filler w.r.t. matrix.

USE - In housing, civil construction interior decoration, automobiles, aircraft, or boats. (15pp)t

Derwent Class: A14; A26; A93; A94; P73

International Patent Class (Main): B32B-025/08; D06N-007/04

International Patent Class (Additional): B32B-003/10; B32B-007/00;

B32B-015/06; B32B-017/10; B32B-019/08; B32B-025/10; B32B-025/20;

B32B-027/02; B32B-027/08; B32B-027/12; B32B-027/16; B32B-027/30;

B32B-033/00; B32B-035/20; C08J-007/00; C09J-005/02; D06M-010/10;

D06M-015/256; D06M-015/263; D06M-015/643; D06N-003/12

00006087 012302

⑨ 公開特許公報 (A)

昭61-172736

⑫ Int. Cl.

B 32 B 25/10  
7/02  
27/00  
27/02

識別記号

1 0 5  
1 0 1

庁内整理番号

6122-4F  
6617-4F  
7112-4F  
7112-4F

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月4日

審査請求 有 発明の数 1 (全14頁)

⑭ 発明の名称 難燃性シート材料

⑮ 特 願 昭60-13445

⑯ 出 願 昭60(1985)1月29日

⑰ 発 明 者 平 岡 義 次 武蔵野市吉祥寺本町3丁目20番15号  
⑱ 発 明 者 大 林 勉 東京都葛飾区金町1-6番1-1215号  
⑲ 出 願 人 平岡義染株式会社 東京都荒川区荒川3丁目20番1号  
⑳ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性シート材料

2. 特許請求の範囲

1. 有機繊維よりなる難燃性基布と、この難燃性基布の少くとも一面を被覆し、かつ、不燃又は難燃性シリコン樹脂およびシリコンゴムから選ばれた少くとも1種を含む被覆材料から形成された、不燃性被覆層と、前記不燃性被覆層の少くとも一つの上を被覆し、かつ防汚・耐候性のすぐれた熱可塑性合成樹脂材料から形成された防汚・耐候性被覆層とを含んでなる難燃性シート材料。

2. 前記有機繊維が300℃以上の熔点、又は加熱分解点を有するものである、特許請求の範囲第1項記載の難燃性シート。

3. 前記不燃性被覆層が、前記不燃性又は難燃性シリコン樹脂およびシリコンゴムから選ばれた少くとも1種のみからなる、特許請求の範囲第1項記載のシート材料。

4. 前記不燃性被覆層が、前記不燃性又は難燃

性シリコン樹脂およびシリコンゴムから選ばれた少くとも1種と、その重量に対し30～300%の不燃性又は難燃性充填材との混合物により形成されている、特許請求の範囲第1項記載のシート材料。

5. 前記防汚・耐候性合成樹脂が炭素含有樹脂およびアクリル樹脂から選ばれた少くとも1種からなる、特許請求の範囲第1項記載のシート材料。

6. 前記防汚・耐候性被覆層が、ポリ塩化ビニリデン樹脂層と、アクリル樹脂層とからなる積層体により形成されている、特許請求の範囲第1項記載のシート材料。

7. 前記防汚・耐候性被覆層が、ポリ塩化ビニリデン樹脂層と、アクリル樹脂層と、ポリ塩化ビニル樹脂層との積層体により形成されている、特許請求の範囲第1項記載のシート材料。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、不燃、又は難燃性にすぐれ、かつ防汚・耐候性にすぐれ、かつ、難燃性および耐腐蝕

性にすぐれた被覆シートに関するものである。

#### 従来の技術

近年、建築材料、内装材料、重機・船舶および航空機などの部材として種々の合成樹脂を含むシート材料が用いられている。これらの合成樹脂は火災等により燃焼したとき多量の有害又は有毒ガスや、煙を発生するという欠点を有している。例えば、上記のシート材料としてポリ塩化ビニル樹脂を含むものが多量に用いられており、このようなシート材料の不燃化又は難燃化について種々の提案がなされている。

例えば特公昭55-4582号には、シート材料基布に塗布されるべきポリ塩化ビニル樹脂に、ホウ酸塩、亜鉛化合物、又は鉄化合物と、水酸化アルミニウム、又は硫酸バリウムを添加することが提案されているが、その結果は、まだ十分満足できるものではない。

特公昭53-13505号、特公昭51-37397号、および特開昭54-68470号などには、不燃化樹脂としてシリコン樹脂を用いることが

提案されている。これらの場合、不燃化又は難燃化の効果はかなり高いものであるが、このようなシリコン樹脂により被覆されたシート材料は、例えばテント用シートとして屋外において使用される場合、その使用中に著しく汚れ易く、かつ、このシリコン樹脂被覆層は、その表面が柔らかく、脆いため、種々の固体ゴミ粉末などが附着、侵入して埋没したり、或はこの被覆層を剥離したりする欠点がある。

従って、上記のような不燃化、又は難燃化被覆層の欠点を解消することが当業界において強く希望されていた。

そこで本発明者らは既に不燃性基布（ガラス繊維、アスベスト繊維、金属繊維及び／又はその他の無機不燃性繊維の少くとも一面上に、不燃性又は難燃性シリコン樹脂およびシリコンゴムから選ばれた少くとも1種を含む被覆層を形成しこの不燃性被覆層の少くとも1つの上を防汚・耐酸性のすぐれた熱可塑性合成樹脂材料から形成された防汚・耐酸性被覆層で被覆した難燃性または不燃

性シートを提案した（特開昭59-100392号）。この不燃性シートは、不燃・難燃の目的は十分達成し、防汚・耐酸性にもすぐれていてテント基布その他の用途にすぐれた効果を発揮する。しかし、この不燃性シートは、用途によっては、その重量（目付）が大きくて使用や取扱いに不便であり、かつ縫製しにくく、しかも耐屈曲性が低いため、使用時に折損しやすく、またミシン目から裂けやすいなどの問題がある。

また更に有機繊維基布にシリコン樹脂を塗布して防炎、防水性を付与し、縫製性、耐燃性を向上させることが特開昭59-204981号により提案されている。しかしこれとても防汚・耐酸性を併せ解決するものではない。

#### 発明が解決しようとする問題点

従来、シート材料の不燃化、又は難燃化のために、不燃性無機繊維基布にシリコン樹脂又はシリコンゴムを含む被覆層が形成されているが、これらの被覆層の欠点、すなわち、汚れ易く、しかも被覆が柔らかくかつ剥離しやすいという欠点を

解消し、縫製しやすく、耐屈曲性が良好で、かつミシン目からの切断の生じにくい難燃性繊維シートを提供する。

#### 問題点を解決するための手段

上記問題点は、本発明のシート材料によって解消する。すなわち、本発明の難燃性シート材料は、有機繊維基布となる基布と、この基布の少くとも一面上に被覆し、かつ不燃又は難燃性シリコン樹脂およびシリコンゴムから選ばれた少くとも1種を含む被覆材料から形成された不燃性被覆層と、前記不燃性被覆層の少くとも一つの上を被覆し、かつ防汚・耐酸性のすぐれた熱可塑性合成樹脂材料から形成された、防汚・耐酸性被覆層とを含んでなるものである。

#### 発明の実施態様および作用

本発明のシート材料に用いられる基布を構成する繊維は天然繊維、例えば、木綿、麻など、再生繊維、例えば、ビスコースレーヨン、キュプラなど、半合成繊維、例えば、ジーおよびトリーアセテート繊維など、及び合成繊維、例えば、ナイロ

ン6、ナイロン66、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等）繊維、芳香族ポリアミド繊維、アクリル繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリオレフィン繊維および不溶化又は架橋化されたポリビニルアルコール繊維など、から選ぶことができる。基布中の繊維は短繊維紡績糸、長繊維糸、スプリットヤーン、テープヤーンなどのいずれの形状のものでもよく、また基布は織物、編物又は不織布或いはこれらの複合布のいずれであってもよい。しかし、縫製部分の強度や耐屈曲性を考慮すれば、基布としては織物又は編物が好ましく、織物がより好ましい。また、繊維の形態としては、ストレスに対する伸びが少ない長繊維（フィラメント）の形状のものが好ましく、且つ平織布を形成していることが好ましい。しかし、編組織やその形態については特に限定はない。有機繊維基布は、得られる耐燃性シートの機械的強度を高いレベルに維持するために有用である。

本発明の耐燃性シートにおいて、基布を構成する有機繊維が300℃以上の融点、又は、加熱分

解点を有するものであることが好ましい。このような高融点、又は高分解点繊維を形成するポリマーとしては第1表に示すようなものがある。

以下余白

第 1 表

物質名	構 造 体	融解（分解） 温度（℃）	商 標
ポリメタ ベンズ アミド	$\left( \text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$	424	
ポリメタ フェニレン イソフタル アミド	$\left( \text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) \right)_n$	400	コーネックス ノーニックス フェニロン
ポリアミド 共重合体	$\left( \text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NHOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$	-	

第 1 表 (つづき 1)

ポリアミド 共重合体		425	
ポリチア ジアゾール		450	
ポリオキサ ジアゾール		> 450	

第 1 表 (つづき 2)

ポリトリ アゾール		520	
オキサジア ゾールアミ ド共重合体		475	

第 1 表 (つづき3)

ポリベンズ イミダゾフ エナンスロ リン		-	
ポリベンズ イミダゾー ル		560	

第 1 表 (つづき4)

ポリアミド イミド		> 380	ケルメル
ポリイミド		> 425	
ポリパラフ エニレンテ レフタルア ミド		-	ケブラー

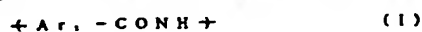


第 1 表 (つづき)

ポリベンズ アミド	$\left( \text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$	-	PRD-49
ポリアミド ヒドラジド	$\left( \text{HN} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CONH} - \text{NHCOC}_6\text{H}_4 - \text{CO} \right)_n$	-	X-500

第1表に示された耐熱性ポリマーのうちでは、特にポリノタフェニレンイソフタルアミド及びポリパラフェニレンテレフタルアミドが一般的であり、前記以外のパラ系アミド繊維として市販の「HM-50」等も使用できる。

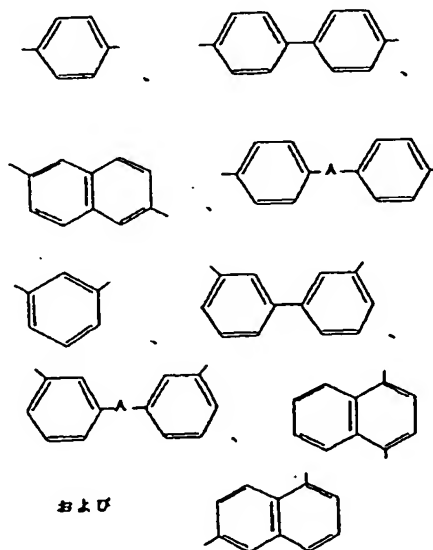
かかる繊維に有用な芳香族ポリアミドは、また、少なくとも50モル%の下記式(1)及び(2)、



(上式中、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ は二価の芳香族基を表わし、これらは互に同一であってもよく又は相異っていてもよい)

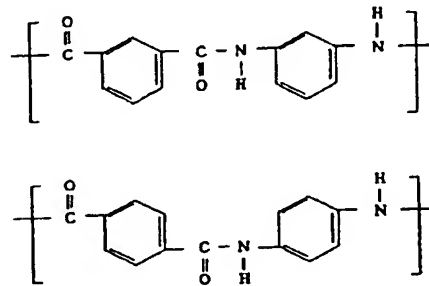
で示される単位から選ばれる少くとも1種を主反復単位として有するものであるのが好ましい。上記式(1)及び(2)において、 $\text{Ar}_1$ 及び $\text{Ar}_2$ で表わされる二価の芳香族基は、下記式、

以下分白



(上式中、Aは-O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -CO-, -CH<sub>2</sub>-又は-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -を  
替わす)

で示される芳香族残基部から選ばれるのが好ましい。  
これらの芳香族残基ハロゲン、アルキル基、  
ニトロ基などの不活性置換基を含んでいてもよい。  
一般に、芳香族ポリアミドとしては、下記式、



で示される反復単位を主成分として有するものが更に好ましい。

本発明に用いられるシリコン樹脂は、オルガ  
ノポリシロキサン系シリコン樹脂、ポリアクリ  
ルオキシアルキルアルコキシシラン系シリコン  
樹脂、及びポリビニルシラン系シリコン樹脂、  
および前記シリコン樹脂の混合物から選ばれた  
少なくとも1種からなるものが好ましい。

本発明に用いられるオルガノポリシロキサン系  
樹脂は、ビニル基、アリル基、ヒドロキシル基、  
炭素数1~4のアルコキシ基、アミノ基、メルカ  
プト基等の有機置換基を少なくとも1個有するも  
ので、ポリジメチルシロキサン系シリコン樹脂、  
ポリジフェニルシロキサン系シリコン樹脂、ポ  
リメチルフェニルシロキサン系シリコン樹脂、  
及びこれらの共重合体からなる樹脂などを包含す  
る。

本発明に用いられるポリアクリルオキシアルキ  
ルアルコキシシラン系シリコン樹脂は、

一般式



耐熱性有機樹脂としては、以上のもののほか、  
融点又は分解点が300℃以上のものであれば、  
炭素系樹脂やその他の樹脂を用いることもできる。  
また、耐熱被覆層との接着性その他の性能を助長  
するために、より低い融点又は分解点を有する樹  
脂を基布中に混用することもできる。この場合、  
混用される樹脂に特別の限定はない。しかし、混  
用される低融点又は低分解点樹脂の混用率が、70  
%以下であることが好ましく、50%以下である  
ことが更に好ましい。

本発明において不燃、又は、難燃性被覆層を形  
成するために用いられるシリコン樹脂およびシ  
リコンゴムは、例えば、オルガノポリシロキサ  
ン、ポリ(シロルガニレンシロキサン)、ポリ  
シルチアン、ポリシラザン、珪素含有側鎖を有す  
る炭素ポリマー、ポリシランなどから選ぶことが  
できる。例えば、体積化学親和性シリコン樹  
脂KR165、KR168、KR202、KR  
2038およびKR-101-10などは、本発  
明に使用することのできるものである。

(Rは炭素原子数1~10の一価炭化水素基、R'  
は水素又は炭素原子数1~10の一価炭化水素基、  
R''は炭素原子数2~10二価炭化水素基であり、  
nは1~3の整数である。)

で表わされるアクリルオキシアルキルアルコキシ  
シランと少なくとも1種のエチレン系不飽和モノマ  
ーとの共重合体を包含するものである。

更に本発明に用いられるポリビニルシラン系シ  
リコン樹脂は

一般式



(但しR'は前出と同じ、BはOR'、又はOR'  
-OR' (R', R''は前出と同じ)を示す。)

で表わされるビニルシラン化合物と少なくとも1種  
のエチレン系不飽和モノマーとの共重合物も包含  
する。

上述のエチレン系モノマーはシリコン樹脂中  
に1~50重量%の含有率で共重合されていても

よい。このようなモノマーとしては、例えばスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、フルオロスチレン、ニトロスチレン、あるいはアクリル、メタアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ブチルメタアクリレート、アクリロアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、2-クロロアクリロニトリル、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、ビニルクロライド、ビニルプロマイド、ビニルフルオリド、ビニリデンクロライド、ビニルハロゲン化合物、およびビニルエーテル類等がある。

上述のシリコーン樹脂は他の樹脂、例えば、エポキシ、ポリエステル、アルキッド樹脂、アミノ樹脂などで変性されたものであってもよく、或は脂肪族変性されたものであってもよい。

シリコーン樹脂は室温硬化型、加熱硬化型、紫外線または電子線硬化型に分類されるが、一般に当業者に周知の硬化剤や硬化促進剤、例えば亜鉛、鉛、コバルト、鉄等の金属カルボン酸塩、ジブチルスズオクトエート、ジブチルスズラウレート、等の有機スズ化合物、テトラプロピルチタネート、テトラオクチルチタネート等のチタンキレート化合物、N-N-ジメチルアニリン、トリエタノールアミン等の三級アミン、あるいはベンゾイルパーオキサイド、シクミルパーオキサイド、1-ブチルパーオキサイト等の過酸化物、及び白金系触媒等を併用することにより所望の三次元網目状構造体に硬化する。

不飽和、又は、屈折性被覆層は、上記のようなシリコーン樹脂および/又はシリコーンゴムのみから形成されていてもよいが、これらの材料に、その重量に対し30〜300%、好ましくは100〜250%の他の充填材、例えばシリカ系充填材、チタン酸カリウム系充填材、石綿セシイ、雲母およびその他の無機耐熱材料を混合したものであ

本発明では、これらオルガノポリシロキサン系シリコーン樹脂、ポリアクリルオキシアルキルアルコキシシラン系シリコーン樹脂、ポリビニルシラン系シリコーン樹脂および、これらのシリコーン樹脂の変性物から選ばれた1種又は2種以上の混合物を使用できる。しかし、自消性を重視する場合には、オルガノポリシロキサン系シリコーン樹脂にあっては、ポリシロキサン成分がシリコーン樹脂中好ましくは70重量%以上のもの、ポリアクリルオキシアルキルアルコキシシラン系シリコーン樹脂およびポリビニルシラン系シリコーン樹脂においては、共重合させるエチレン系不飽和モノマーが50重量%以下、特に20重量%以下のものが好ましい。また、自消性とともに関性を重視する場合には、変性されていないオルガノポリシロキサン系シリコーン樹脂が好ましい。尚、これらのシリコーン樹脂は、室温で固体、可溶性ペースト、液体、およびエマルジョン等の分散物、いづれであってもよく、必要により適宜の溶媒を加えて使用する。また硬化温度別に観ると、シ

てもよい。

充填剤はシリコーン樹脂ワニスで形成される樹脂層の補強作用を果すもので、例えば、酸化チタン、マイカ、アルミナ、タルク、ガラス繊維粉末、炭酸カルシウム、シリカ粉末、クレイ等の各種無機物が挙げられるが、得られるシートに表面平滑性を具備せしめたい場合には、シートの表面平滑性を損うことのないように、一般に50 $\mu$ m以下の微粉末状のものを使用するのが好ましい。

また無機充填剤の中でも、特に製品の耐熱性を増進するものとして、チタン酸アルカリを用いることが有効である。すなわち、チタン酸アルカリはシリコーン樹脂ワニス中に配合されて使用されるもので、本発明のシートに十分な耐炎特性を保持せしめるものである。

チタン酸アルカリについて更に詳しく説明する。チタン酸アルカリは、一般式 $M_2O \cdot nTiO_2 \cdot mH_2O$  (式中MはLi, Na, K等のアルカリ金属を表わし、nは8以下の正の実数を表わし、mは0又は1以下の正の実数を表わす。)で表わ

される周知の化合物であり、更に具体的には、 $Li_2O$ 、 $Li_2TiO_3$ 、 $(0 < n < 1, m = 0)$  で変えられる食塩型構造のチタン酸アルカリ、 $Na_2Ti_2O_5$ 、 $K_2Ti_2O_5$ 、 $K_2Ti_4O_{11}$ 、 $(n < 8, m = 0)$  で変えられるトンネル構造のチタン酸アルカリ等である。これらのうち、一般式  $K_2O \cdot 5TiO_2 \cdot mH_2O$  (式中  $m$  は前記と同じ) で変えられる六チタン酸カリウム及びその水和物は、最終目的物の耐火、断熱性をより大きく向上させる点で好適である。六チタン酸カリウムに限らずチタン酸アルカリは、一般に粉末又は繊維状の微細結晶体であるが、このうち、繊維度  $5 \mu m$  以上、アスペクト比 20 以上特に 100 以上のものは、本発明の耐熱シートの強度の向上に好ましい結果をもたらす。また、特に繊維状チタン酸カリウムは、比熱が高いうえに断熱性に優れ、本発明の耐火耐熱シートの性能を顕現するのに特に好ましい。

チタン酸アルカリは、前記のものをそのまま使用することも出来るが、これによるより優れた補

強硬化を発現させるためには、チタン酸カリウムに対して 0.05 ~ 1.0 重量 % 程度のシランカップリング剤、例えば  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤で被覆表面が処理されているものを利用するのが好ましい。

更に、本発明の被覆層には高屈折率無機化合物又は熱収縮特性無機化合物が含まれていてもよい。高屈折率無機化合物は輻射熱に対する遮断性能に優れ、また吸熱型無機化合物は溶接又は溶射時のスラグと直接接触した場合、この接触面において加熱され、その分解時に吸熱反応が起こり、スラグの温度を低下させる。従って上記の無機化合物は、本発明の被覆層の腐蝕や高温破壊をおさえ、更にはシート基材を保護することが出来るものである。

本発明に有用な高屈折率無機化合物は屈折率 1.5 以上のものであれば良いが、特に比重 2.8 以上のものが好適であり、その例としては、下記のようなものがある。

#### 1) フロマイト

(石灰石 比重 2.8 ~ 2.9 屈折率 1.50 ~ 1.68)	
マグネサイト	
(菱角土石 比重 3.0 ~ 3.1 屈折率 1.51 ~ 1.72)	
アラブナイト	
( 比重 2.9 ~ 3.0 屈折率 1.63 ~ 1.68)	
アバタイト	
(煅灰石 比重 3.1 ~ 3.2 屈折率 1.63 ~ 1.64)	
スピネル	
(尖晶石 比重 3.5 ~ 3.6 屈折率 1.72000.73)	
コランダム	
( 比重 3.9 ~ 4.0 屈折率 1.76 ~ 1.77)	
ジルコン	
( 比重 3.90 ~ 4.10 屈折率 1.73 ~ 1.81)	
炭化ケイ素	
( 比重 3.17 ~ 3.19 屈折率 1.65 ~ 2.68)	

等の天然又は合成鉱物の破砕品の粉末。

2) フリット又は高屈折ガラスもしくは結晶石と結晶石との固溶体として得られる溶成焼酎その他の類似の固溶体の微細粉末もしくは粒状物、繊維状物質又は発泡体など。

また吸熱性無機化合物としては、焼石膏、明ばん、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト系ケイ酸アルミニウム等、結晶水放出型、炭酸ガス放出型、分解吸熱型及び相転換型等の吸熱型無機化合物を例示することができる。

繊維状チタン酸アルカリ、及び要すれば高屈折率無機化合物、及び/又は吸熱型無機化合物をシリコン樹脂中に混合分散せしめると、本発明に係るシート製造用の被覆用混合物が得られる。混合分散の調整方法としては、公知の手段がすべて利用される。この他、上記被覆用混合物中には、各成分を均質に分散させるための分散剤や乳化剤、色や機械強度等を調整するための着色剤、樹脂粉末、顔料、金属粉、その他各種充填剤を自由に混入し得る。炭、陶粉、ニッケル粉、貴金属粉、アルミニウム粉等の金属粉の混入は、表面熱、反射効果、高温抑制効果の向上の点から好ましい。

基布の表面を、上記被覆層で被覆する方法としては、基布の表面に被覆用混合物をスプレー塗装、刷毛塗り、ロールコート等の塗工による方法、或

は浸漬用混合物を成型加工したフィルムを基布の表面に貼着する方法又は基布を被覆用混合物中に浸漬し合浸加工する方法がある。

本発明の耐熱性シートは、例えば次のようにして製造される。即ち、シリコン樹脂、チタン酸アルカリならびに望すれば高屈折率無機化合物、及び/又は吸熱型無機化合物の混合物に適宜硬化促進剤及び添加剤を加えた後、更に必要に応じてトルエン、キシレン、トリクレン等の有機溶剤を加えて適当な濃度の分散液を作り、この分散液を浸漬法、噴霧法、ロールコート法、リバースロールコート法、ナイフコート法等の従来よく知られている塗布手段により基布の一面又は両面に塗布し室温又は加熱下、好ましくは150～200℃の範囲内で1～30分間熱処理をすることによりシリコン樹脂を硬化せしめ、前述の基材に一体的に固着せしめる。シリコン樹脂とチタン酸アルカリならびに高屈折率無機化合物、及び/又は吸熱型無機化合物等の配合割合は使用するシリコン樹脂及び無機化合物の種類及び粒度により異なるが、一般にシリコン樹脂が少なすぎると、被覆層の強度が不足する結果、耐火断熱シートとして用いたとき被覆層に亀裂を生じたり又は被覆層が基布から剝離したりする等の欠点を生じ、逆にシリコン樹脂が多すぎると、耐熱性が低下し、著しい場合には有炎燃焼することがある。

従って、本発明ではシリコン樹脂100重量部（以下重量部を部と略す。）に対して配合されるチタン酸アルカリの量は1～200部、好ましくは30～100部であり、更にこれらに高屈折率無機化合物、及び/又は吸熱型無機化合物等を配合する場合は400部を限度に、同一重量から1/4の重量までに相当するチタン酸アルカリと置き換えて配合できるが、普通10～300部の範囲が好ましい。尚、これら高屈折率無機化合物、吸熱型無機化合物の一部又は全量を一様に常用されている無機質顔料、無機質の増量用充填剤、難燃性を付与する無機粉末等にかえることが出来るが、その使用量はシリコン樹脂100部に対し400部以下であることが好ましく、より

好ましくは300部以下である。本発明の効果もより優れたものにするため難燃剤を併用してもよい。ここで使用される難燃剤については特に限定されるものではないが、例えば、リン酸エステル型、有機ハロゲン化合物型、ホスファゼン化合物型などの有機難燃剤、炭石膏、明ばん、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ハイドロタルサイト系ケイ酸アルミニウムなどの結晶水放出型、炭酸ガス放出型、分解吸熱型および相転換型などの無機化合物からなる吸熱分解型無機化合物やアンチモン化合物等の無機難燃剤等がある。

本発明の耐熱性シートの厚さは0.02mm以上であることが好ましく、0.05～2.0mmの範囲内にあることがより好ましい。また被覆層の厚さは、5～200μmであることが好ましく、10～1500μmであることがより好ましい。

基布と被覆層との接着及び耐久性を向上させる目的で、両者間に接着性物質を介在させてもよい。この場合、接着力の向上を図る以上に特に厚く介在させる必要はない。接着性物質は被覆形成のた

めに用いられるのではなく、従って接着剤として公知の物質を用いることができる。例えば、アミノ基、イミノ基、エチレンイミン残基、アルキレンジアミン残基を含むアクリレート、アグリジニル基を含有するアクリレート、アミノエステル変性ビニル重合体-芳香族エポキシ接着剤、アミノ窒素含有メタクリレート重合体、その他の接着剤を併用してもよい。またポリアミドイミド、ポリイミド等の繊維基布を構成する樹脂と同質の樹脂やRFL変性物質等を任意に選択することもできる。

不燃、又は難燃性被覆層の重量や厚さには格別の限定はないが、一般に10～1000g/m<sup>2</sup>、好ましくは50～700g/m<sup>2</sup>の重量、および片面10～500ミクロンの厚さで形成されることが好ましい。

本発明に用いられる防汚・耐候性合成樹脂としては、弗素含有樹脂およびアクリル樹脂を用いることができる。すなわち防汚・耐候性被覆層は、一般に所望の不燃性被覆層上を弗素含有樹脂、又

は、アクリル樹脂からなるフィルムを貼着することによって形成される。

一般に無素含有樹脂は、不溶性であるが通常のプラスチック接着剤になじまないためそのままでは、シリコン樹脂又はゴム層の表面に貼着することは著しく困難である。

本発明では、無素含有樹脂フィルムを表面コロナ放電処理等して、これをできるだけ活性化することにより、例えば塩化ビニル、エポキシ、アクリル、ポリエステル等の樹脂系接着剤又は前述の接着剤との親和性を増加せしめている。通常上記の処理によって、無素含有樹脂フィルムの表面部分について活性化が行われることとなる。このために、例えば100～200V、40～100μF、短絡電流1～2Aの条件で放電処理が行われる。かかる放電処理により、無素含有樹脂フィルムに所望の接着能が与えられるが、本発明に用いられる無素含有樹脂フィルムの表面処理はこれに限定されるものではなく、他の表面処理等により同等以上の効果を得るものであればよい。

本発明において、表面が実質的に平滑なフィルム状の無素含有樹脂が、シリコン樹脂又はゴム被覆層の上面に貼着されるのが好ましいが、無素含有樹脂溶液、又はエマルジョン等を塗布する方法もある。本発明に用いられる無素含有樹脂フィルムは、100kg/cm<sup>2</sup>以上の引張強度を有することが好ましい。

本発明において防汚・耐候性被覆層は、アクリル樹脂によって形成されてもよい。このために一般にはアクリル樹脂フィルムを用いるが、アクリル樹脂の溶液又は、マルジョンを、シリコン樹脂又はゴム被覆層の上に塗布し乾燥する方法を用いてもよい。

本発明に用いられるアクリル樹脂フィルムは、100kg/cm<sup>2</sup>以上の引張強度を有することが好ましく、1～50g/cm<sup>2</sup>、好ましくは3～30g/cm<sup>2</sup>の重量、又は、5ミクロン以上（通常は10～50ミクロン）の、更に好ましくは30～15ミクロンの厚さを有するものであることが好ましい。

本発明に適用されるアクリル樹脂フィルムは、

無素含有樹脂フィルムを構成する樹脂は、エチレンの水素原子の1個以上が無素原子と置換されている単量体から合成される各種のポリフルオールエチレン例えば、ポリテトラフルオールエチレン、又は一部塩素を含む各種のポリフルオールクロルエチレン、例えばポリトリフルオールクロルエチレン等があるが、このほかポリホ化ビニル、ポリホ化ビニリデン、ポリジクロルジフルオールエチレン、その他も包含される。フィルムの厚みは一般0.001mm～0.5mm、好ましくは5～50ミクロン程度であるが、耐候性・防汚性並びに耐久性の目的を達成するものであれば、より厚く、又は、より薄くすることができ特に限定はない。また、無素含有樹脂フィルムには、他の樹脂例えばMMMA等が混合又は貼着複合される等適用されていても本発明の目的を達成するものであれば差支えない。本発明に使用される無素含有樹脂フィルムの市販品としては、テフラーフィルム（デュポン商標）、アフレックスフィルム（旭硝子商標）KFCフィルム（呉羽化学）等がある。

Tダイ注又はインフレーション法その他いずれに基づくものでもよい。また、延伸、未延伸のいずれでもよいが、伸度は100～300%程度のものが好ましい。また、前述のように厚みは通常5μm～50μm程度であるが、十分な耐候性・防汚性を達成するならば多少厚く又は薄くしてもよい。フィルム素材は、ポリアルキルメタクリレート系フィルム例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート等を主材料とするもの、又は、アクリレート、酢酸ビニル、塩化ビニル、スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等をホモノマ又はコモノマ成分とするホモポリマ又はコポリマをフィルム状に成型したものがよい。かかるフィルムはシリコン樹脂、又はゴム被覆層の表面に接着剤を用いて接着するか又はその他の方法により貼着される。

本発明において、シリコン樹脂又はゴム被覆層上に形成される防汚・耐候性被覆層は、上述のような無素含有樹脂およびアクリル樹脂の他に、

ポリ臭化ビニリデン樹脂層とアクリル樹脂層との積層体、又はポリ臭化ビニリデン樹脂層と、アクリル樹脂層と、ポリ臭化ビニル樹脂層との積層体からなるものであってもよい。これら積層体においては、ポリ臭化ビニリデン樹脂層の厚さは2〜3ミクロン、アクリル樹脂層の厚さは2〜4ミクロンおよび、ポリ臭化ビニル樹脂層の厚さは40〜45ミクロンであることが好ましいが、これらの数値に限定されるものではない。

本発明の耐燃性シートにおいて、不燃性被覆層は片面のみに形成されてもよいが、基布の耐燃性の低さ等を補償するために両面に形成されてもよく、使用状況によっては両面形成が必須の条件になることもある。また、他の片面には、シートに要求される性能により、天然ゴム、ネオプレンゴム、クロロプレンゴム、シリコーンゴム、ハイペロンその他の合成ゴム、又はPVC樹脂、エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂その他の合成樹脂を用いることもて

ある。この場合、これらの樹脂が炭酸化されていると更に好ましい。

被覆層の厚さは5〜2000μm、特に10〜1500μmであるのが好ましい。

本発明の耐燃性シートは、テープ状、又は短田状に形成されてもよいし、或は、広幅のシートをテープ状、又は短田状に切断してもよい。また、本発明の耐燃性シートは、他の材料、例えば発泡体、或はネットなどと組合せて用いられてもよい。本発明の耐燃性シートは、保護すべき材料、例えば電線などに被覆又は巻きつけられてもよい。

#### 実施例

本発明の耐燃性シートを実施例により更に説明する。

#### 実施例1、2および比較例

実施例1においては、下記布帛を基布として用いた。

布帛A — 芳香族ポリアミド長繊維糸（ケブラー、商標、デュポン社）

195d / 130f × 195d / 130f

平織

34本 / 25.4mm × 34本 / 25.4mm

目付 : 60g / m<sup>2</sup>

引張強度（経、緯方向平均）：149kg / 3cm

実施例2においては、下記布帛を基布として用いた。

布帛B — 芳香族ポリアミド紡績糸（コーネックス、商標、帝人社）

30S / 1 × 30S / 1

平織

60本 / 25.4mm × 54本 / 25.4mm

目付 : 90g / m<sup>2</sup>

引張強度（経、緯方向平均）：66kg / 3cm

比較例1において、下記布帛を基布として用いた。

布帛C — ガラス繊維布

DE1501/2 3.3S

トルコ朱子織

55本 / 25.4mm × 51本 / 25.4mm

目付 : 290g / m<sup>2</sup>

上記布帛A、BおよびCの各々の両面に下記組成の塗工分散液を塗布した。

シリコーン樹脂液 100重量部  
(TSB1120、商標、東芝シリコーン社、  
不揮発分30%)

硬化剤 2重量部

チタン酸カリウム

(テイスモD、商標、大塚化学社)

塗布された分散液層を5分間風乾し、次に200℃で5分間熱処理し、各厚さ0.1mmの被覆層を形成した。得られた各シートのシリコーン樹脂被覆面上にアルカリ系接着剤（SC-462、ソニーケミカル社製）を30g / m<sup>2</sup>の量で塗布し、その表面上に長羽化学工業株式会社製のKFCシート（フッ化ビニリデン樹脂（2〜3μm）／アクリル樹脂（2〜4μm）／PVC樹脂（45μm））を、そのPVC面を接着剤層面に向けて熱により貼着した。

得られた各耐燃性シートの耐燃性、防汚性はいづれも極めて良好なものであったが、その耐折性、縫製性は次表の如くであった。

以下余白

第 2 表

実施例	実施例 1	実施例 2	比較例 1
基布用布品	A	B	C
耐折強さ (回)	>10,000	>10,000	1,000 ~ 3,000
縫製結合部強度 (kg/3mm)	運針数 (ピッチ/10mm)		
	50	78.0	49.8
	25	65.8	42.4
	20	48.6	35.6
	15	39.2	30.2
			12.4

(a). JIS-P8115(1776)

(a). 縫製中に結合部が裂断した。

(a). 殆んど無限大

「紙および板紙のMT型試験器による耐折強さ試験方法」に準拠

(a). シンガー1224-115 工業用ミシン (2本針、本縫糸送り、テント用) を用い、縫糸として

1000d × 1000d 平織  
 32本/25.4mm × 32本/25.4mm  
 目付 : 300g/m<sup>2</sup>  
 厚さ : 0.35mm

この基布の両面に、アクリル樹脂系接着剤 (商標、SC-462、ソニーケミカル社) を 30g/m<sup>2</sup> の塗布量で塗布し、これに、実施例 1 と同様の難燃被覆層を形成した。

得られた難燃性シートの片面に実施例 1 同様の接着剤層を介して三友レーヨン株式会社製のアクリル樹脂フィルム (25μm) を加熱貼着して、難燃性シートとした。

このシートの難燃性、防汚性は極めて良好で、また、耐折強さ、縫製性および縫製結合部引張強さも、実施例 1 の結果のように良好であった。

#### 発明の効果

本発明の難燃性シートは、十分な不燃又は難燃性を有するとともに、使用時の汚れが少く、かつ汚れ粒子が被覆層中に侵入埋没したり、或は被覆層が剥離することがなく、しかも、軽量で強靱で

ノーメックスマルチフィラメント糸からなる糸条 500d/2f を使用し、本縫、直縫 2 本縫いにより、第 2 表記載の運針数で縫製し、その縫製結合部を觀察し、かつ、その引張強度を測定した。

第 2 表が明らかに示すように、比較例 1 の従来の不燃性シートは耐折強さが低く、折り曲げのほげしい用途、振動やはたけきなどをほげしく受ける用途には適していない。しかも、その縫製性も低く、縫製結合部の引張強度を大きくするために運針数を約 25 ピッチ/10mm より大きくすると、結合部の引張強度が低下し、やがてミシン針により裂断されてしまう。

しかし、本発明の難燃性シート (実施例 1、2) は、良好な難燃性、防汚・耐候性、耐折強さおよび縫製性、縫製結合部引張強さを示した。

#### 実施例 3

下記ポリエステルマルチフィラメント糸及び芳香族ポリアミド糸をタテ・ヨコ共に交互に打ち込んで製織した布用を基布として用いた。

あって、耐繰り返し折り曲げ性や、縫製性においてもすぐれている。このため、本発明の難燃性シートは、耐火層、開閉仕切幕、その他の、高温で折り曲げ、振動、はたけきなどをほげしく受けかつ汚れやすい用途に適している。従って、難燃性シート材料として広い用途を有するものである。

本発明の難燃性シートは、高温においても発煙したり発熱したりすることが特に少く、火災が予想される体育館、倉庫、マーケット、遊技場、工場、駐車場、各種宿泊施設等の建築材料、内装材に、さらに、テント、日除け、ブラインド、シート類、開仕切等の素材としても有用である。

以下余白



手続補正書 (自発)

昭和60年3月19日

特許庁長官 志賀 孝 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特許願 第 13445 号

2. 発明の名称

難燃性シート材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 平岡織染株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 野光虎ノ門ビル  
〒105 電話(504)0721

氏 名 弁理士 (6579) 青 木

(外 3 名)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第4頁第15行目、「繊維の少くとも」を「繊維」の少くとも」に補正する。
- (2) 同第17頁第4行目、「炭基層」を「炭基群」に補正する。
- (3) 同第28頁第12行目、「脱泡剤」を「脱泡劑」に補正する。
- (4) 同第32頁第12行目、「被覆相」を「被覆層」に補正する。
- (5) 同第38頁第9行目、「或はネット」を「マット或はネット」に補正する。
- (6) 同第39頁第7行目、「ポリアミド」を「ポリアミド」に補正する。
- (7) 同第41頁下から第6行目、「製法中」を「成型中」に補正する。

00006087-012302

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**